

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-172767

(P2001-172767A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 23 C 16/40  
16/02  
16/18  
H 01 L 21/316

識別記号

F I  
C 23 C 16/40  
16/02  
16/18  
H 01 L 21/316

テマコード(参考)

X

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-315409(P2000-315409)  
(22)出願日 平成12年10月16日(2000.10.16)  
(31)優先権主張番号 19992223  
(32)優先日 平成11年10月14日(1999.10.14)  
(33)優先権主張国 フィンランド(F I)

(71)出願人 500480089  
エイエスエム マイクロケミストリ オー  
ワイ  
フィンランド国、エフアイエヌ-02630  
エスボ一、クトヤンティエ 2 ピー  
(72)発明者 ミッコ リタラ  
フィンランド国、エフアイエヌ-02140  
エスボ一、アントレアンティエ 8 ピー  
4  
(74)代理人 100064447  
弁理士 岡部 正夫 (外11名)

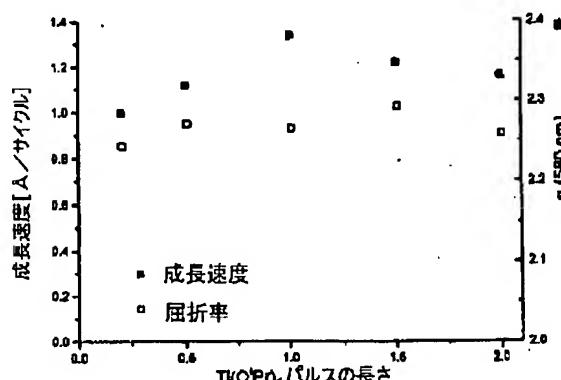
最終頁に続く

### (54)【発明の名称】酸化物薄膜の成長方法

#### (57)【要約】

【課題】基板上に酸化物薄膜を成長させる方法を提供する。

【解決手段】金属原料と酸素原料の交互表面反応で基板上に酸化物薄膜を堆積させるALD法の原理に従った酸化物薄膜の成長方法において、使用する該酸素原料が少なくとも1つの有機リガンドを有するホウ素、シリコンまたは金属の化合物であって、その酸素が少なくとも1つのホウ素、シリコンまたは金属原子に結合しているものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属原料と酸素原料の交互表面反応で基板上に酸化物薄膜を堆積させるALD法の原理に従った酸化物薄膜の成長方法において、使用する該酸素原料が少なくとも1つの有機リガンドを有するホウ素、シリコンまたは金属の化合物であって、その酸素が少なくとも1つのホウ素、シリコンまたは金属原子に結合しているものであることを特徴とする方法。

【請求項2】 該酸素原料が第2の金属原料としてはたらくことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 膜のための該基板がシリコン表面であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 使用する該酸素原料が全体として下記式I I～Vで表される化合物である請求項1または2記載の方法。

## 【化1】



## [式中、

Mは、元素の周期律表にある何らかの金属、ホウ素および/またはシリコンであり、2以上のMがあるときは互いに同じであっても異なっていてもよく、

xは、原子Mの個数を表す整数であって、1、2、3または4であり、

Rは、炭化水素基であり、2以上のRがあるときは互いに同じであっても異なっていてもよく、

aは、金属、ホウ素および/またはシリコンであるMの原子価（または原子価の総和）であり、

zは、1～6の整数であって、 $a - z > 0$ であり、

Yは、負の電荷をもったリガンドであり、ただしアルコキシドではなく、

Lは、1個～数個の原子を介してMに結合する中性の付加リガンドであり、yは、結合しているリガンドの数を表す。]

【請求項5】 原子Mが元素の周期律表の1族、2族、3族、4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族、11族もしくは12族に属するか、またはホウ素、アルミニウム、シリコン、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン、タリウム、鉛、ビスマスもしくはポロニウムであることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 Rが置換もしくは非置換の環式、直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、アミノ、シアノまたはシリル基であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項7】 Rが直鎖もしくは分枝鎖C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル、好ましくはエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第三ブチルおよび/またはイソブチルであることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】 リガンドYがジケトネートまたは対応するイオウもしくは窒素化合物、アルキル好ましくはメチル、エチル、プロピルもしくはイソプロピル、パーコルオロアルキル、ハライド、ハイドライド、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、シップ塩基、シクロペンタジエニルまたはその誘導体であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項9】 リガンドLが、

- 1) 炭化水素、
- 2) 酸素含有炭化水素、
- 3) 窒素含有炭化水素、
- 4) イオウ含有炭化水素、
- 5) リン含有炭化水素、
- 6) ヒ素含有炭化水素、
- 7) セレン含有炭化水素、および/または
- 8) テルル含有炭化水素

であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項10】 しが、

- 1) アミンもしくはポリアミン、
- 2) ピピリジン、
- 3) 次式で表されるリガンド

## 【化2】



[式中、Gは-O-、-S-または-NR<sup>1</sup>であり、R<sup>1</sup>は水素、または置換もしくは非置換の環式、直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、シアノもしくはシリル基であり、上記式の環を構成する各炭素原子はR<sup>1</sup>と同様のものであって互いに同じであっても異なるいてもよい置換基を有する。]

- 4) エーテルもしくはポリエーテル、または
- 5) チオエーテルもしくはポリチオエーテル

であることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】 使用される該酸素原料が、元素の周期律表の中の何らかの金属のアルコキシド、β-ジケトネート、トリケトネート、トロポロネート、カルボキシレート、エステル、キノン特にオルトキノン錯体、カテコレート錯体もしくはカルバメート、またはこれらの基を2以上有する化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項12】 使用される該酸素原料が金属アルコキシドであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項13】 使用される該金属原料が次式VIで表される化合物であることを特徴とする請求項1または2

記載の方法。

【化3】

$M'X_b$

(VI)

[式中、

$M'$ は、元素の周期律表の中の何らかの金属、ホウ素またはシリコンであり、

$b$ は、 $M'$ の原子価であり、

$X$ は、負に荷電したリガンドであって、各 $X$ はそれぞれ他の $X$ とは独立に、たとえばハライド ( $F$ 、 $C_1$ 、 $B_r$ 、 $I$ )、ハイドライド、アルキルアミド  $NR_2$ 、アルコキシド、アリールオキシド、アルキル、シクロペンタジエニルまたは $\beta$ -ジケトネートである。]

【請求項14】該金属原料がアルキル化合物、金属ハライドまたは金属アルコキシドであることを特徴とする上記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項15】容易に酸化する基板材料上に酸化物薄膜を作製する方法において、該基板材料上にその表面を酸化から保護する酸化物薄膜を、請求項1～14のいずれか記載の方法に従って堆積させ、その膜の成長を他の方法により続けることを特徴とする方法。

【請求項16】該保護酸化物薄膜の厚みが1～20原子層、好ましくは1～10原子層、特には1～5原子層であることを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項17】膜の成長の前に該基板材料の表面からネイティブ酸化物を除去する処理を行うことを特徴とする上記いずれかの請求項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、一般に原子層堆積 (ALD) 法の名称でも知られている原子層エピタキシー (ALE) 法による酸化物膜の製作に関する。製法の技術および装置は、ALCVD™の商品名でフィンランド国エスパーのASM Microchemistry Oyより商業的に供給されている。本発明は、特に、酸素源として酸素含有有機金属化合物を用いたALD法により酸化物薄膜を製作するための請求項1の序言の製法に関する。

【0002】とどまることのないマイクロエレクトロニクス素子のサイズの減少は、金属酸化物半導体電界効果トランジスター (MOSFET) において、 $SiO_2$ をもはやゲート酸化物として使用することができない状況に至らしめている。これは、要求される容量を得るために、素子の機能の点からして不利益なほどにトンネル電流が高くなるくらいに $SiO_2$ 層を薄くする必要があるからである。この問題を回避するために、 $SiO_2$ をより高誘電率の絶縁体に置き換える必要がある。その場合、かかる絶縁体は $SiO_2$ よりも厚い層であってよい。

【0003】十分高い誘電率を有する材料は多数あるが、前記の絶縁体はシリコン上に以下のように調製されなければならないといった問題がある。シリコンと絶

縁体との間に、式  $1/C(tot) = 1/C(insulator) + 1/C(SiO_2)$  にしたがって全容量を減少させる非常に薄い $SiO_2$ 層を形成するか、あるいは $SiO_2$ 層を全く形成しない。シリコンと絶縁体との界面に電気的に活性なエラー状態、すなわち閾電圧、相互コンダクタンスおよび安定性といったトランジスター特性に悪影響を有する捕捉された電荷が非常に少ない。絶縁体の厚さと均一性が正確に制御されている。

【0004】シリコンと絶縁体との界面に薄い $SiO_2$ 層がない場合、界面に電気的に活性なエラー状態が非常に少ない状況をつくるのは困難である。したがって、界面の構造は、 $SiO_2$ 層の厚さが一原子か二原子である $Si-SiO_2$ 絶縁体であることがもっとも好ましい。

【0005】シリコン上に酸化物膜を堆積する場合、シリコン表面は酸化する傾向があり、厚すぎる $SiO_2$ 層を形成する。シリコンの酸化は、製造工程で使用される酸素源との反応、酸化物絶縁体との反応、あるいは酸素の拡散によるものである可能性がある。選択された絶縁体が熱力学的に $SiO_2$ よりも安定な金属酸化物（例えば $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Al_2O_3$ ）である場合、酸化は堆積工程で使用されている酸素源の影響によってのみ起こる。一方、かかる工程が十分低温で行われる場合、熱力学的に可能な場合であっても $SiO_2$ 層の形成は動力学的に阻害されるであろう。

【0006】ALD (ALE, ALCVD) は、例えば米国特許第4058430号から公知の薄膜成長に用いる製法である。かかる製法においては、繰り返し飽和表面反応によって薄膜を堆積させる。これらの反応は、気体または気化させた原材料を反応器中に繰り返して送り込み、かかる原材料のパルスの間に不活性ガスで反応器を洗浄することによって行われる (T. Suntola, Thin Solid Films 215 (1992) 84; Niinisto et al., Materials Science and Engineering B41 (1996) 23)。膜は繰り返し飽和表面反応によって成長するので、成長は自己制御され、かかる場合に反応サイクルの回数で膜圧を制御するのは正確かつ単純である。ALD法で堆積した膜は、大きな表面積の場合でも全体にわたって膜圧は均一であり、その整合性は優れている。

【0007】ALDにおいて酸化物工程で使用される金属源材料は、多くの種類の金属化合物であり、特にハロゲン化物、アルコキシド、 $\beta$ -ジケトネート、アルキル、シクロペンタジエニル（例えば、M. Leskelä and M. Ritala, Journal de Physique IV9 (1999) Pr8-837; Niinisto et al., Materials Science and Engineering B41 (1996) 23）。最も一般的に使用

される酸素源材料は、水、過酸化水素およびオゾンである。アルコール、酸素および一酸化二窒素も用いられている。これらの中で、酸素は一般的に用いられる600℃より低い温度での反応は非常に不十分であるが、これ以外の酸素源は先に挙げた金属化合物の大部分と非常に反応しやすい。一方、これらの酸素源はシリコン表面も酸化する可能性があり、それによりシリコンと酸化物膜との間に上述の過度に厚いSiO<sub>2</sub>中間層を生成する。

【0008】典型的な金属酸化物と水との原材料の組み合わせの全反応は、下記の形式で表すことができる。

【化4】



【0009】ここで、Mは金属を表し、Rは炭化水素、そしてaは金属Mの原子価である。金属アルコキシドは熱分解することもでき、それによって対応する金属酸化物を生成する。しかし、これはALD法では望ましくない。なぜならば、熱分解によって最も重要な特性—堆積の自己制御—が失われるからである。

【0010】Drozdらはその論文において、シリコン結晶からなる基盤を塩化クロミル(CrO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>)とトリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)との繰り返しパルスに曝して、アルミニウム酸化物とクロム酸化物とからなる酸化物を生成するALD法を記載している(Drozd et al., Applied Surface Science 82/83 (1994) 587)。しかしながら、比較的少数の金属オキソ塩化物のみが500℃より低い温度で揮発性であり、特に500℃以上のプロセス温度は望ましくない半導体産業への応用において、この種のプロセスは有用性が制限されているのが実際である。

【0011】本発明の目的は、従来技術に付随する問題を無くすとともに、ALDによる酸化物薄膜の成長における問題にたいする全く新しい解決法を提供することである。

【0012】本発明は、ALD法において、金属化合物とよく反応するが、基盤の酸化に関してはより活性の低い酸素源材料を使用するというアイディアに基づいている。かかる酸素源としては、酸素原子が金属に結合している有機金属化合物、すなわち少なくとも一つの有機リガンドを含み、金属原子が酸素に結合している化合物が挙げられる。好ましくは金属アルコキシドが使用される。より詳細には、本発明の方法は請求項1の特徴部分に記載されたところにより特徴づけられる。

【0013】本発明によってかなりの利点が得られる。新しい酸素源材料によって、ALDを例えば基盤表面の酸化のように今日の酸素源材料が問題を生じるような用途にも利用することができる。酸素は本発明にかかる金属化合物中の金属に直接結合してしているので、基盤表面の酸化は金属—酸素結合の開裂を前提とする。一方、金属—酸素結合は金属および化合物の種類の選択に影響

され得る。したがって、例えば本発明によってALDを用いて酸化物薄膜をシリコン表面上に堆積することができる。酸素含有原材料として使用可能な揮発性有機金属化合物、特に金属アルコキシドは大部分の金属について知られている。したがって、酸化物構造中への各種金属イオンの導入は本発明の方法によって可能である。

【0014】本発明の方法によって膜を迅速に成長させることができる。典型的な成長速度は、温度と原材料によるが、1サイクルあたり約0.1~2Å、典型的には0.5~1.4Åである。

【0015】本願の方法により堆積した膜の特性は、他の方法によって堆積した膜の特性に相当するものである。したがって、酸化物薄膜の誘電率は多くのマイクロエレクトロニクス用途に十分なものである。

【0016】以下、添付のグラフを用いて本発明をより詳細に説明する。図1は、Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>パルス時間の関数として成長速度および屈折率を示す。図2は、Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>パルス時間の関数としてZr/(Zr+Ti)組成比および塩素残渣(EDX法によって測定される)を示す。

【0017】本発明の方法によって、種々な表面上に酸化物薄膜を堆積することが可能である。例えば、ガラス、鉄またはスチールを被覆することが可能である。半導体材料(例えばガリウム砒素(GaAs)およびシリコン)は膜用の好適な物質である。しかし、本発明の利点は、過剰な酸化は望ましくないが、従来の酸素原料を使用すると酸化される傾向のある表面の処理において最も明かである。したがって、本発明の好ましい態様によれば、本方法は、シリコン表面上に酸化物薄膜を析出させるために使用される。

【0018】ALD法の原理にしたがって、薄膜の析出は、交互表面反応を利用して行われる。これらの反応は、ガス状または気化された原料を反応器に交互に導き、原料パルス間に不活性ガスで反応器をゆすぐことによって実行される。

【0019】本発明の一態様において、酸化物薄膜は、基板表面に吸着されるときに、気化された原料が第2の原料の分子層と反応するような高い温度で、または原料がそのまま吸着されかつ次の行程において基板表面へ導かれる第2の原料と反応するような温度で堆積される。一方、温度を低くして、原料の熱分解が起こらないように、または膜の全成長速度に関する重要性が非常に小さくなるようにすべきである。したがって、金属アルコキシドに関しては、本方法は、約200~600℃で、好ましくは約250~500℃で、行われるということを意味する。

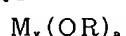
【0020】ALD法において使用される原料については、それらが気化されることができ、この方法のために選択された他の原料と容易に反応する、ということが要求される。

【0021】本発明との関連において、“金属原料”とは、その金属、ホウ素またはシリコン原子が形成された酸化物中にある原料を意味し、“酸素原料”とは、形成する酸化物のための酸素を生じる原料を意味する。しかし、酸素原料は好ましくは第2の金属源となり、この場合においても酸素原料中に存在する金属または半金属が酸化物中に金属原子として存在するということに注意すべきである。一方、金属原料もまた酸素を含むことができ、この場合においても反応して酸化物になる。

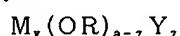
【0022】“金属化合物”とは、金属の化合物および、単純には、ホウ素およびシリコンの化合物を意味する。同様な理由で、本発明との関連において、用語“金属”には元素の周期表に規定される金属だけでなく、ホウ素およびシリコンも含まれる。

【0023】本方法に関する限り、“サイクル”または

式 I I



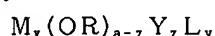
式 I I I



式 I V または



式 V



【0026】上記式 I I ~ Vにおいて、Mは、元素周期表のあらゆる金属、ホウ素およびシリコンであり、相互に同一であっても異なっていてもよい、xは、M原子の数を表す整数であり、1, 2, 3または4である、Rは、炭化水素基であり、同じであっても異なっていてもよい、aは、金属、ホウ素および/またはシリコンの原子価（原子価の合計）である、zは、整数1~6であり、この場合において  $a - z > 0$  である、Yは、負の電荷を有するリガンドであるが、アルコキシドではない、Lは、中性の付加物リガンドであり、その原子の一つまたはいくつかによってMに結合している、そしてyは、整数1~6であり、結合するリガンドの数を示す。

【0027】式 I I ~ Vは概略の式である。分子レベルでは、化合物はダイマー、トリマーまたはテトラマーのようなオリゴマーであることができる。金属Mは、元素の周期表のIUPAC推奨族分類による族1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11または12に属するか、またはホウ素、アルミニウム、シリコン、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン、タリウム、鉛、ビスマスまたはポロニウムである。また、金属はランタニドであってもよいことに注意すべきである。したがって、金属は、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ヨーロピウム、ガドリニウム

“堆積サイクル”は、金属原料を反応器に供給し、反応器を不活性ガスでゆすぎ、酸素原料を反応器に供給し、そして反応器を不活性ガスでゆすぐ一連の行程を示す。ゆすぎの代わりに、次の原料の供給の前に吸入排出によって前の原料を反応器から全部取り出すことができる。

【0024】酸素原料は、関連する種類の揮発性化合物を形成することができる周期表のあらゆる金属のアルコキシド、ジケトネート、トリケトネート、トロポロネート、カルボキシレート、エステル、キノン（特にオルトキノン錯体）、カテコレート錯体、またはカルバメートである。同様に、他と異なる少なくとも一つの基が金属に結合している有機金属化合物を使用することも可能である。

【0025】好ましくは、使用される酸素原料は下記式の化合物である。

(I I)

(I I I)

(I V)

(V)

ム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ツリウム、ルテチウム、アクチニウム、トリウム、プロトアクチニウム、ウラニウム、ネプチニウム、フルトニウム、アメリシウム、キュリウム、バークリウム、カルホニウム、AINスタニウム、フェルミウム、メンデレビウム、ノーベリウム、ローレンシウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナ、銅、銀、金、亜鉛、カドミウムまたは水銀である。

【0028】一般には、チタン、ジルコニウム、タンタル、ハフニウム、ニオブ、アルミニウム、シリコン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、ビスマスまたはイットリウム、またはそれらの混合物の酸化物を成長させることが望ましい。

【0029】好ましくは、チタン、ジルコニウム、タンタル、ハフニウム、ニオブ、アルミニウムまたはシリコン、またはそれらの混合物の酸化物を成長させる。一つの同一の化合物は、同じ金属のいくつかの原子またはいくつかの異なる金属原子を有することができる。一般的に、最大で四つの金属原子、および最大で二つの異なる金属がある。好ましくは、一つまたは二つの金属原子がある。

【0030】Rは、置換されているまたは置換されていない、環状、直鎖状または分枝鎖状の、アルキル、アル

ケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、アミノ、シアノまたはシリル基である。一般的には、Rは直鎖または分枝鎖のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルである。好ましくは、Rは、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチルまたはイソブチルである。

【0031】本発明の好ましい態様によれば、使用される酸素原料は、式I Iによる金属アルコキシド、特に第2または第3アルコシキドである。好ましい化合物の例として、タンタルペンタエトキシド(Ta(O<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>)、チタンテトライソプロポキシド(Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)、アルミニウムトリエトキシド(A1(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)およびアルミニウムトリ-イソプロポキシド(A1(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)が挙げられる。

【0032】式I IおよびVによる化合物中のリガンドYは、β-ジケトネートまたは相当するイオウまたは窒素化合物、水素化合物、アルキル、特にメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピル、ペルフルオロアルキル、ハロゲン化物、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、シッフ塩基、シクロペンタジエニルまたはその誘導体が好ましい。

【0033】特に好ましいYは、フッ化物、臭化物、塩化物またはヨウ化物のようなハロゲン化物、水素化物、メチル、エチル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオネート、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタンジオネート、4, 4'-（エタン-1, 2-イジルイミド）ビス（ペント-3-エン-2-オン）、ペンタメチルシクロペンタジエニル、2, 4-ペンタジオネートまたは1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタジオネートである。

【0034】式I VおよびVによる化合物中のリガンドLは、(i)炭化水素、(ii)酸素含有炭化水素、(iii)窒素含有炭化水素、(iv)イオウ含有炭化水素、(v)リン含有炭化水素、(vi)ヒ素含有炭化水素、(vii)セレン含有炭化水素および/または(viii)テルル含有炭化水素が好ましい。

【0035】最も好ましいLは、(a)アミンまたはポリアミン、(b)ビピリジン、(c)下記式で表されるリガンド：

【化5】



(VII)



(VIII)

金属MとM'は、相互に同一または異なっていてもよいことに留意されたい。使用される化合物は、たとえば金

（式中、Gは-O-、-S-、または-NR<sup>1</sup>-、ここでR<sup>1</sup>は水素または置換もしくは非置換の環式、直鎖もしくは分枝鎖のアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、シアノまたはシリル基である。R<sup>1</sup>の環式または芳香族環は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。式V I 中のリガンドはまた、炭素原子に結合した、水素またはR<sup>1</sup>様置換基のいずれかを有していてもよい。）

(d)エーテル、ポリエーテル、チオエーテルまたはポリチオエーテルである。

【0036】ALDプロセス中では金属-酸素結合は破壊されないが、そのかわりにO-R結合、すなわち、特にアルコキシドの場合には酸素-炭素結合が破壊される。金属-酸素結合を強固にするような金属を選択することにより、基板表面の酸化を防止、あるいは、少なくとも最小化することができる。一般的に、たとえば特にアルコキシドにおいては、金属-酸素結合は熱力学的に非常に強固であり、たとえばチタンアルコキシドにおいては、力学的には不安定であるが、リガンド交換反応が起こるのを可能とするための平均的なTi-O結合エネルギーは104 kca l/mo lである。

【0037】酸化物薄膜に使用する金属原料は、元素の周期律表の上記したいずれの金属の化合物でもよい。金属原料は、代表的には上記いずれかの金属の式V I Iによる化合物である。

【化6】



【0038】式V I I中、M'は、前述のように、元素の周期律表のいずれかの金属またはホウ素またはシリコンであり、bはM'の原子価であり、Xは負に帯電したリガンド、たとえばハロゲン化物(F、Cl、Br、I)、水素化物、アルキルアミドNR<sub>2</sub>、アルコキシド、アリールオキシド、アルキル、シクロペンタジエニル、またはβ-ジケトネートである。Xは相互に同一もしくは異なっていてもよい。

【0039】好ましい化合物の種類は金属によって変化するが、一般的にはハロゲン化物、特に塩化物であるか、またはアルコキシドが最も好ましく用いられる。

【0040】本発明の第1の好ましい態様によれば、ALDプロセス中で、酸素原料だけでなく第2の金属原料として、酸素含有有機金属化合物(M(OR)<sub>2</sub>)が使用される。酸素含有有機金属化合物は、金属原料として使用される金属化合物と反応する：

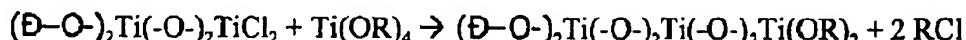
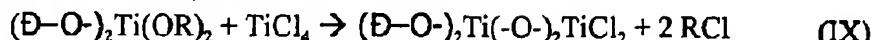
【化7】

属アルコキシドおよび金属のアルキル化合物であってもよい。

【0041】本発明の第1の態様によれば、同一金属が酸素原料および金属原料中で使用され、その場合、たと

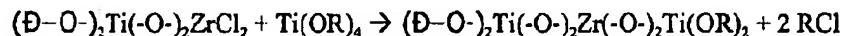
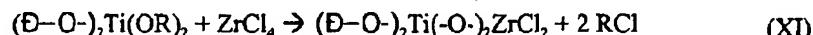
えば $TiO_2$ は下記の交互表面反応を介して成長する。

【化8】



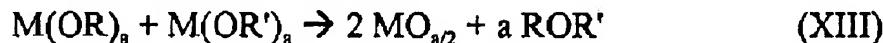
(X)

ここで、D-は表面および $(D-O)_2Ti(-O)_2Ti(-O)_2Ti(OR)_2 = (D-O)_2Ti(OR)_2$ を表す。すなわち、表面組成物に関しては、2段階反応サイクルの終端で初期段階に到達し、膜厚は表面組成物の量によって増加し、また膜厚は単位 $Ti(-O)_2Ti(-O)_2$ の量によって増加する。



(XII)

【0043】本発明の第3の好ましい態様によれば、金属原料は酸素も含む。この場合、原料は2つのアルコキシドであることが好ましい。2つのアルコキシドの反応において、酸化物形成の際、原料のどちらかが酸素を導入しているかを述べることは不可能である。しかし、アル



ここで、R'は上記式I～V中のRと同一である。RとR'は相互に同一でも異なっていてもよい。

【0044】本発明による1つの選択肢は、2つの金属アルコキシドが互いに反応することであり、この場合、金属は相互に同一でも異なっていてもよい。

【0045】本発明の方法による第4の好ましい態様は、容易に酸化する基板材料の表面に、代表的には20以下の、好ましくは10以下の、特に好ましくは約1～5原子層の保護層を堆積させることである。基板が堆積したフィルムで覆われている場合、他の方法、たとえば酸素原料として水もしくは過酸化水素を使用して、堆積を継続する。他の方法によって成長したフィルムは、その構造または組成によって、保護酸化物薄膜と同一であつても異なっていてもよい。本態様による手順によれば、たとえば膜成長速度および/または膜の純度を最適化することができる。

【0046】本発明の第5の好ましい態様によれば、膜の成長前に自然酸化物を除去するため、代表的にはシリコンである基板材料を処理する。シリコン表面をHF溶液中でエッチングし、イオン交換水で洗浄し、送風乾燥する処理を行えば、自然酸化物は除去され、表面は水素末端基化される。他の選択肢は、露出したシリコン表面

【0042】本発明の第2の好ましい態様によれば、異なる金属が使用され、その場合、さらに複雑な酸化物の構造が成長できる。たとえば、式XⅠおよびXⅡに従って、 $ZrCl_4$ を金属原料として使用でき、チタンの有機金属化合物を酸素原料として使用できる。

【化9】

コキシド中に存在する酸素の一部が、たとえば式XⅠに示されるように、一方または両方が酸化物と結合せずに、系に存在することは明らかである。

【化10】

を残したまま、自然酸化物を昇華させるように、UHV条件下でシリコン基板を加熱し、その後、空気にならすことなく、本発明の方法によって酸化物膜を堆積させるALE反応器に、不活性に基板を移す。以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するものである。

【0047】実施例1

$Ta_2O_5$ 膜をフロー型F-120ALE反応器(ASM Microchemistry 0y製)内で275及び325°Cにて成長させた。用いられた原料はタンタルペンタクロリド( $TaC_5$ )及びタンタルペンタエトキシド( $Ta(O\text{C}_2\text{H}_5)_5$ )であった。 $TaC_5$ はそれを90°Cに、そして $Ta(O\text{C}_2\text{H}_5)_5$ はそれを105°Cにそれぞれ加熱することによって反応器内にて気化させた。

【0048】 $Ta_2O_5$ 膜の成長は交互の $TaC_5$ 及び $Ta(O\text{C}_2\text{H}_5)_5$ のパルスによりALEプロセスの原理に従って実行された。パルスの継続時間は0.3s( $TaC_5$ )及び0.7s( $Ta(O\text{C}_2\text{H}_5)_5$ )であった。そして、続く洗浄時間はそれぞれ0.2s及び1.0sであった。堆積温度は275及び325°Cであった。

【0049】膜は0.13Å/サイクル(275°C)及び0.5Å/サイクル(325°C)の速度で成長した。

XRD測定によればそれらは非晶質であった。TOF-ERDA(飛翔時間弾性反跳及び検出分析(Time-of-Flight Elastic Recoil and Detection Analysis))及びEDX(エネルギー分散方式X線分光法(Energy dispersive x-ray spectroscopy))の測定によれば、275°Cで成長した厚さ160nmの膜は凡そ6.0原子%の塩素を含有し、構造体ITO/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al(ITO=インジウム-酸化スズ)から測定されたものとしてのその誘電率は相対的に低く、1.8であった。かわって、325°Cで成長した厚さ250nmの膜は3原子%未満の塩素を含有しその誘電率は2.3であった。それら膜の屈折率は2.08(275°C)及び2.17(325°C)であった。

#### 【0050】実施例2

Ti<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>膜を実施例1にて述べたALE反応器内で300°Cにて成長させた。用いられた原料はジルコニウムテトラクロリド(ZrCl<sub>4</sub>)及びチタンテトライソプロポキシド(Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)であった。ZrCl<sub>4</sub>はそれを170°Cに、そしてTi(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>はそれを40°Cにそれぞれ加熱することによって反応器内にて気化させた。

【0051】Ti<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>膜の堆積は交互のZrCl<sub>4</sub>及びTi(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>のパルスによりALEプロセスの原理に従って実行された。ZrCl<sub>4</sub>の誘電率は0.2sにて一定に維持され、Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>パルスの長さは0.2乃至2.0sの範囲内で変化した。パルス間の洗浄時間は0.5sであった。

【0052】図1は成長速度、屈折率、及びZr/(Zr+Ti)組成比及びEDX法によって決定された塩素残留物がTi(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>パルス時間に従って如何に変化したかを示している。0.5sを越えてのTi(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>パルスでは、成長速度(1.2Å/サイクル)と組成(Zr/(Zr+Ti)0.45)両方が一定であった。全ての膜の塩素残留物は1原子%を下回った。そのプロセスにて達成された成長速度は、原料として水を用いた類似のプロセスすなわちTi(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O及びZrCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>Oにおいて達成された成長速度0.3Å/サイクル及び0.5Å/サイクルよりも実質的に高かった。XRD測定によれば、膜は非晶質であった。構造体ITO/Ti<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/Aから測定された誘電率は4.3であった。

#### 【0053】実施例3

原料としてアルミニウムトリクロリド(AlCl<sub>3</sub>)とアルミニウムトリエトキシド(Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)かアルミニウムトリイソプロポキシド(Al(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)のいずれかとを用いて、実施例1及び2によるプロセスによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を成長させた。用いた気化温度は80°C(AlCl<sub>3</sub>)、135°C(Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)及び110°C(Al(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)であった。アルミニウムエトキシドを用いた場合には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は300°Cでは成長しなかったが400°Cでは0.7Å/サイクルの成長速度を達成した。かわって、アルミニウムイソプロポキシドを用いた場合は、既に300°Cで0.7Å/サイクルの速度での成長を得た。各々の場合において、凡そ2原子%の塩素が膜内に残った。

#### 【0054】実施例4

二つのアルミニウムアルコキシドすなわちアルミニウムトリエトキシド及びアルミニウムイソプロポキシドを原料として用いて、これまでの実施例によるプロセスによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を成長させた。堆積温度は300°Cであり得られた成長速度は1.2Å/サイクルであった。

#### 【0055】実施例5

トリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)及びアルミニウムトリイソプロポキシドを原料として用いて、これまでの実施例によるプロセスによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を成長させた。堆積温度は300°Cであり得られた成長速度は1.3Å/サイクルであった。

#### 【0056】実施例6

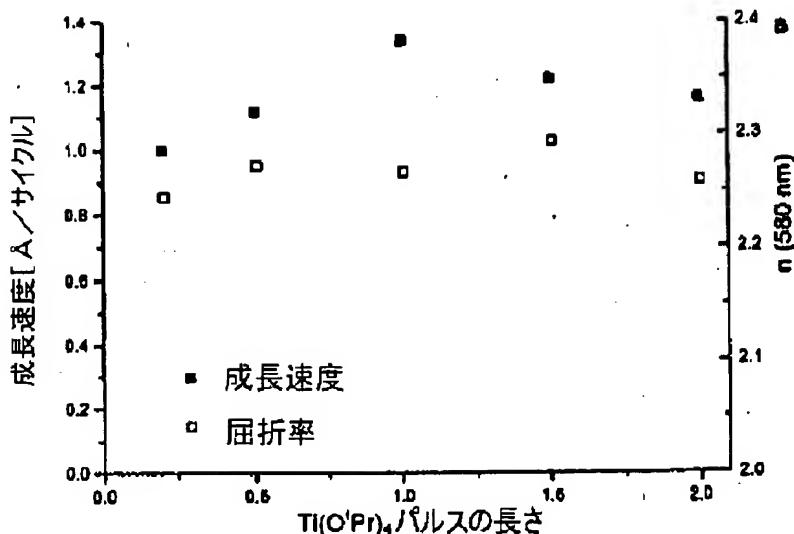
原料としてZrCl<sub>4</sub>(気化温度170°C)及び加熱された配管を経て外部の熱的に制御された(45°C)源から反応器へと供給されたシリコンテトラエトキシド(Si(OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)を用いて、これまでの実施例によるプロセスによりZr<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>z</sub>を成長させた。堆積温度は500°Cであった。この場合1.0sの原料パルスと0.5sの洗浄により得られた成長速度は0.5Å/サイクルで、膜は凡そ20原子%のジルコニウム、13原子%のシリコン、6.4原子%の酸素、2原子%の塩素、そして0.1原子%未満の炭素と水素を含有した。

#### 【図面の簡単な説明】

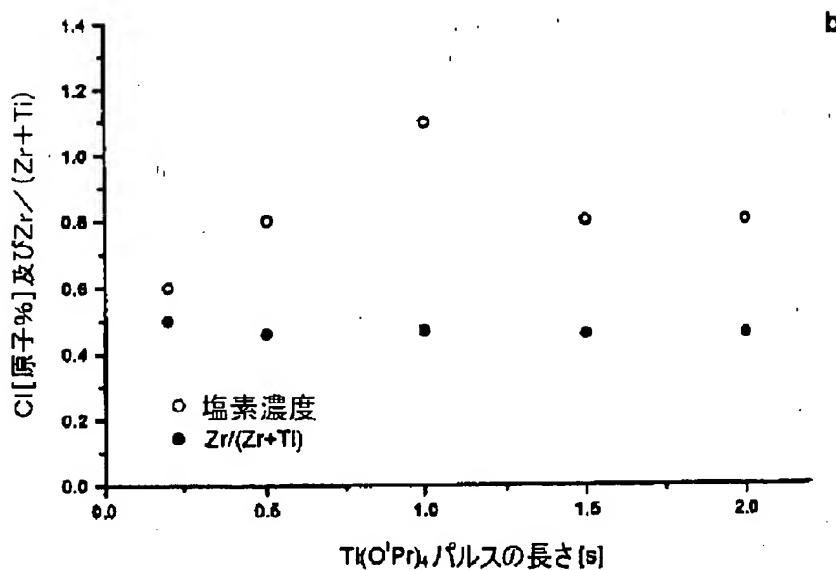
【図1】成長速度および屈折率をTi(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>パルス時間の関数として表す。

【図2】Zr/(Zr+Ti)組成比および塩素残渣(EDX法によって測定される)を表す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 アンッティ ラーツ  
フィンランド国、エフアイエヌ-00810  
ヘルシンキ、ライヴァラーデンカアリ 11  
エー 9

(72)発明者 マルック レスケレ  
フィンランド国、エフアイエヌ-02130  
エスパー、ラウデュンティエ 19 ディー  
(72)発明者 カウポ ククリ  
エストニア国、イーイー-63304 ポルガ  
ア、マエ 19-4



## METHOD OF GROWING OXIDE THIN FILM

## METHOD OF GROWING OXIDE THIN FILM

Patent Number: JP2001172767  
Publication date: 2001-06-26  
Inventor(s): RITALA MIKKO;; RAHTU ANTTI;; LESKELAE MARKKU;; KUKLI KAUPO  
Applicant(s): ASM MICROCHEMISTRY OY  
Requested Patent:  JP2001172767  
Application Number: JP20000315409 20001016  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23C16/40; C23C16/02; C23C16/18; H01L21/316  
EC Classification:  
EC Classification:  
Equivalents: FI992223

---

### Abstract

---

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of growing an oxide thin film on a substrate.  
SOLUTION: In the method of growing an oxide thin film according to the principle of the ALD method where an oxide thin film is deposited onto a substrate by an alternating surface reaction of metallic raw material and oxygen raw material, the oxygen raw material to be used is composed of a compound of boron, silicon or metal having at least one organic ligand, and the oxygen is combined with at least one atom of boron, silicon or metal.

